

⑫公開特許公報 (A)

昭54—57488

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)5月9日
 B 01 J 23/44 13(9) G 112 7624—4G
 B 01 J 27/18 13(9) G 113 6703—4G 発明の数 1
 C 07 C 51/32 16 B 612 6742—4H 審査請求 未請求
 C 07 C 53/08 6742—4H

(全 3 頁)

⑭酢酸の製造用触媒

相模原市南台 1—9—2

②特 願 昭52—123508
 ②出 願 昭52(1977)10月17日
 ⑦発 明 者 近藤俊彦

①出 願 人 財団法人相模中央化学研究所
 東京都千代田区丸の内1丁目4
 番5号

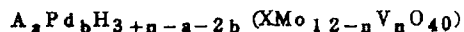
明 細 書

1. 発明の名称

酢酸の製造用触媒

2. 特許請求の範囲

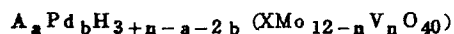
一般式



で表わされるヘテロポリ酸パラジウム塩からなる酢酸製造用触媒(式中、Aはアルカリ金属、Pdはパラジウム、Hは水素、Xはリン、ケイ素又はヒ素、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Oは酸素であり、aは0~2、bは0.1~1.0、nは1又は2の整数である。))。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



——— (I)

(式中、Aはアルカリ金属、Pdはパラジウム、

Hは水素、Xはリン、ケイ素又はヒ素、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Oは酸素であり、aは0~2、bは0.1~1.0、nは1又は2の整数である。)で表わされるヘテロポリ酸パラジウム塩からなる酢酸製造用触媒に関する。更に詳しくは、エチレンと酸素とから気相一段接触反応により選択的に酢酸を製造するための前記一般式(I)で表わされるヘテロポリ酸パラジウム塩からなる触媒に関するものである。このヘテロポリ酸は一般の酸化触媒に多い複合酸化物と異なり無機のポリ酸として構造の明らかな化合物である。

従来、酢酸を製造するための工業的方法としては、(i)酢酸マンガンの存在下アセトアルデヒドを酸化する方法、(ii)Rh—I触媒の存在下、メタノールと一酸化炭素を反応させる方法、(iii)金属イオン存在下、イソパラフィン系炭化水素を酸化する方法及び工業的方法とは言い難いが(iv)Rh—Au合金触媒存在下、エチレンと酸素を反応させる方

法(ベルギー特許776752又は清山ら、触媒、Vol 17, 59 (1975)参照)が知られている。しかし(i)の方法は中間体として過酢酸が生成するため爆発の危険性があり、また原料のアセトアルデヒドはエチレンと比較して高価である。(ii)の方法は触媒について経済的問題があり、(iii)の方法は選択性が低い。以上(i)~(iii)の方法はいずれも液相均一酸化反応であり触媒の回収、生成物の分離等に煩雑な操作を必要とするものである。(iv)の方法は本発明と同様の原料を用いるものであるが、触媒活性が低く工業的には採用されたいものである。

本発明者は従来法の斯様な欠点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。

本発明の触媒である前記一般式(I)のヘテロポリ酸パラジウム塩は(i)ヘテロポリ酸、(ii)メタバナジン酸アルカリ及び(iii)2価のパラジウム塩により調製することができる。調製にあたっては(i)、(ii)及

び(iii)の原料を同時に反応させるかあるいは(i)及び

(ii)を反応させ混合配位ヘテロポリ酸

$(A_nH_3(XM_{12-n}V_nO_{40}))$ を形成し、次いで(iii)を反応させて得ることができる。前記一般式(I)で $a=n$ を調製するには前者の方法により、また $a \neq n$ を調製するには後者の方法によるものである。即ち後者の方法は混合配位ヘテロポリ酸を中間体として得ることができ、このものに更にアルカリを加えると一般式(I)の化合物において $a > n$ なる化合物を調製でき、又エーテル中において抽出することにより脱アルカリし、一般式(I)の化合物において $a < n$ なる化合物を調製できるものである。ここで a の量は触媒の活性、耐熱性及び酸強度の調節等に影響を及ぼすものである。

本発明の触媒であるヘテロポリ酸パラジウム塩を調製するために使用される前記(iii)のヘテロポリ酸としては、12-モリブドリン酸、12-モリブドケイ酸、12-モリブドヒ酸等をあげること

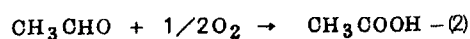
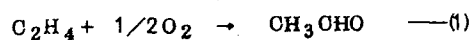
ができるが、触媒の耐熱性に鑑み、12-モリブドリン酸が好ましい。(ii)のメタバナジン酸アルカリとしてはメタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウムをあげることができる。(iii)の2価のパラジウム塩としては酢酸パラジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウムを使用することができるが、弱酸の塩である酢酸パラジウムの使用が好ましい。

触媒は(i)及び(ii)の水溶液と(iii)のアセトン溶液を必要量とり、(i):(ii)=12:1又は12:2のモル比で混合し更に(iii)を所望の量加えて攪拌し、溶媒除去後300~330℃の範囲において数時間熱処理を行い反応に供するものである。本触媒はこの熱処理により触媒活性及び機械的強度が発現するものである。尚、熱処理温度は400℃以上の場合ヘテロポリ酸構造の崩壊を招き失活する。

本触媒を用いて選択的に酢酸を製造するには通常の流通法で行うものである。触媒層に本触媒を

適当量充填し原料及び水蒸気を導入する。原料はエチレン及び酸素であるが酸素源としては空気を用いても何らさしつかえない。導入量はGHSV(1時間当りのガスの空間速度)で水蒸気100~300、エチレン30~100、空気300~1000である。エチレンと酸素のモル比は $C_2H_4:O_2=0.5 \sim 1$ の範囲が好ましく、反応温度は200~300℃の範囲で行うことができる。反応温度が200℃以下の場合アルデヒドの生成比が増加し300℃以上では完全酸化の割合が増加する。よって反応温度は220~280℃が好ましい範囲であるといえる。

尚、本発明の触媒を用いた場合の反応は下記の如く進行しているものと考察される。



(1)の反応は①パラジウム2価イオンによりエチレンが酸化され進行すると考えられるが、②還元されたパラジウム(0価)はただちに混合配位へ

テロポリ酸により酸化され、もとのパラジウム 2 価イオンが還元される。③パラジウムを還元したヘテロポリ酸は還元型と酸化型の平衡状態にあり酸素分子により還元型から酸化型へ容易に移行できる。また、④生成したアルデヒドはモリブデン・バナジウム混合配位ヘテロポリ酸の触媒作用により酸素分子により酢酸に酸化される（反応②）。本混合^{配位}ヘテロポリ酸はアルデヒドを酸化しカルボン酸を生成しやすい性質を有する。また、⑤生成した酢酸は本触媒が強い酸強度を有しているので水蒸気により容易に触媒表面から脱離する。従って完全酸化を防ぐことができる。

以上の様な反応機構の考察から、本触媒は多元機能触媒であるといえる。

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例 1 (触媒の調製)

12-モリブドリン酸 $[H_3(PMo_{12}O_{40})]$ ・

で調製した触媒 $[NaPd_{0.5}H_2(PMo_{11}VO_{40})]$ 4 ml を反応に用いた。反応に際しては酢酸の触媒表面からの脱離及び反応熱の除去等のために水蒸気を GHSV 150 で供給しながら反応を行った。反応ガスとしてはエチレンと空気を用い GHSV 360 で供給した（エチレン含率 11.3%、酸素含率 18%）、反応温度 $237 \pm 2^\circ C$ で反応を行った結果は下記の通りである。

エチレン転換率： 33%

選択率

酢酸： 75%

アセトアルデヒド： 7%

二酸化炭素： 18%

一酸化炭素の生成は全く認められなかった。

実施例 3

実施例 1 により調製した触媒

$[NaPd_{0.5}H_2(PMo_{11}VO_{40})]$ 4 ml を用いて実

$nH_2O (n \approx 30)] 11.9 g$ を 100 ml の水に溶解し、また、メタバナジン酸ナトリウム $(NaVO_3) 0.60 g$ を 100 ml の水に溶解した。これらの両水溶液を混合すると黄色の 12-モリブドリン酸の水溶液が混合配位したヘテロポリ酸 12-モリブドバナジン酸 $(NaH_3(PMo_{11}VO_{40}))$ の橙色に変化した。次に、酢酸パラジウム $(Pd(OH_3COO)_2)$ 0.50 g を 50 ml のアセトンに溶解した溶液を上記水溶液に加えよく攪拌した。この溶液をエバポレーターにより溶媒を減圧下（約 $90^\circ C$ ）留出させ得られたペースト状触媒を $110^\circ C$ で半日乾燥し、 $320^\circ C$ で 5 時間空気中で加熱処理した。得られた穀状態の固体を適当な大きさに粉碎し 20~32 mesh のものを触媒に用いた。

実施例 2

反応は通常の流通法で行い、反応管は内径 15 mm のバイレックス製のガラス管を用いた。実施例 1

例 2 と同様に水蒸気 GHSV 150 供給下に反応を行った。その結果を第 1 表に示した。

第 1 表

GHSV		反応温度 $^\circ C$	選択率 (%)	
エチレン	空気		酢酸	アセトアルデヒド
65	644	255 ± 10	74	2
44	224	255 ± 10	71	6
36	303	225 ± 10	79	6
85	430	275 ± 5	70	1

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所